



TITLE:

難燃繊維板に関する研究(2): 三酸化アンチモンと塩素化合物による難燃繊維板の性能について

AUTHOR(S):

石原, 茂久; 満久, 崇麿

CITATION:

石原, 茂久 ...[et al]. 難燃繊維板に関する研究(2): 三酸化アンチモンと塩素化合物による難燃繊維板の性能について. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1966, 37: 16-31

ISSUE DATE:

1966-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52984>

RIGHT:

難燃繊維板に関する研究 (2)

三酸化アンチモンと塩素化合物による難燃繊維板の性能について*

石原茂久**・満久崇磨**

Shigehisa ISHIHARA** and Takamaro MAKU** : Studies on Flame Retardant Fibreboard (2) On the Performance of Flame Retardant Hardboard using Antimonytrioxide-Chlorinated Bodies.

1. はじめに

前報¹⁾で述べた如く、塩素化合物と三酸化アンチモンを併用するハードボードの難燃化処理は防災性賦与のみでなく材質改良にも有効であるが、ここでは日本工業規格に定められている「薄物用建築材料の難燃性試験法」(JIS A-1322)に適用しうる様に試験材料の寸法を大きくし、その難燃性能および材質の検討をおこなった。

2. 難燃性ハードボードの製造

三酸化アンチモンと塩素化合物の難燃化処理は次の方法によった。

a) 三酸化アンチモンの添加とハードボードの作製

三酸化アンチモンは150メッシュを通つたものを用い、前報¹⁾と同様な方法によつて所定量をパルプスラリーに添加し、パルプに定着せしめた。このパルプスラリーを35cm×35cm×70cmのフォーミングマシンに投入し、充分かくはんした後、脱水してシートを形成し、これを冷圧および熱圧して、三酸化アンチモンを均一に含有した4.5mm厚のハードボードを作製した。三酸化アンチモンの添加量は絶乾パルプに対する重量増加によつて定量した。

b) 塩素化合物のハードボードへの注入

Table. 1 Chlorine contents of various chlorinated bodies and their solvents

Type	Chlorine content (%)	Solvent.
Chlorinated paraffin	72.9	trichloroethylene
Vinylidene chloride resin A	61.1	methyl iso-buthyl ketone
Vinylidene chloride resin B	60.2	methyl ethyl keton
Ethylene diamine dihydrochloride	53.3	distil. water
Sodium-pentachlorophenate	65.1	distli. water

* 本報の一部は日本木材学会第15回大会(昭和40年4月)にて講演発表。

** 木質材料研究部門, Division of Composite Wood.

2-a) によつて作製したハードボードを 30cm×10cm に切断して、これを Table. 1 に示す各種溶剤に所定の塩素化合物を溶解した溶液中に浸漬し、常圧、また 20mmHg はの減圧注入によつて塩素化合物の含浸をはかつた。浸漬あるいは減圧注入時間は30～60分間で、有機溶媒を用いるものは特に減圧注入を必要とせず、また注入による極端な膨潤は認められなかつた。浸漬、注入処理後の試験片は 130°C の熱風乾燥機中に 6 時間以上おき溶剤の飛散をはかり、更に恒温乾燥機中に48時間以上おいて恒量に達せしめ、処理前後の絶乾重量の百分率で含浸率を示した。なおハードボードへの塩素化合物の含浸割合は注入溶液の濃度によつて調節した。

3. 試験方法

a) 燃焼試験方法

処理材の難燃性能を検討するために JIS A-1322³⁾ に定める「建築用薄物材料の難燃性試験方法」にしたがつて燃焼試験をおこなつた。

JIS A-1322 は Fig. 1 に示す燃焼試験装置を用いたいわゆる傾斜法である。使用バーナ

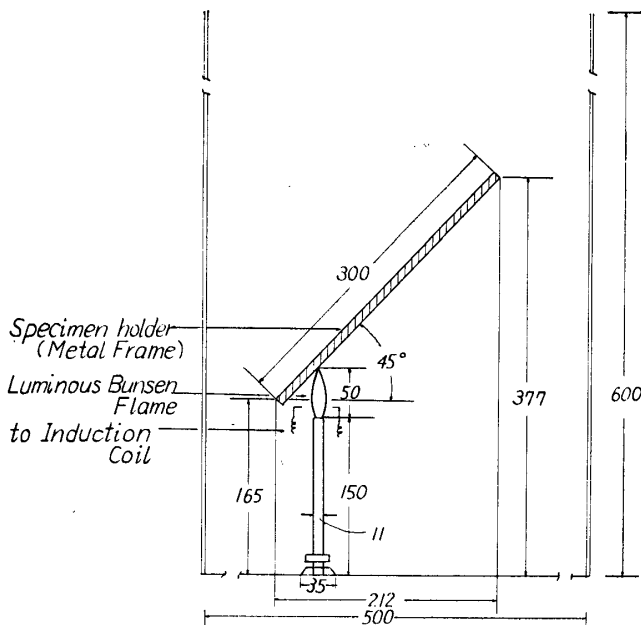


Fig. 1 Apparatus for the burning test in accordance with the Procedure of JIS A-1322

10×30cm conditioned specimens are mounted in the metal frame holder and placed on a rack at a 45° angle with the smooth side downwards.

The temperature of the Bunsen burner flame at point of contact with the specimen is constant at 900° ±10°C.

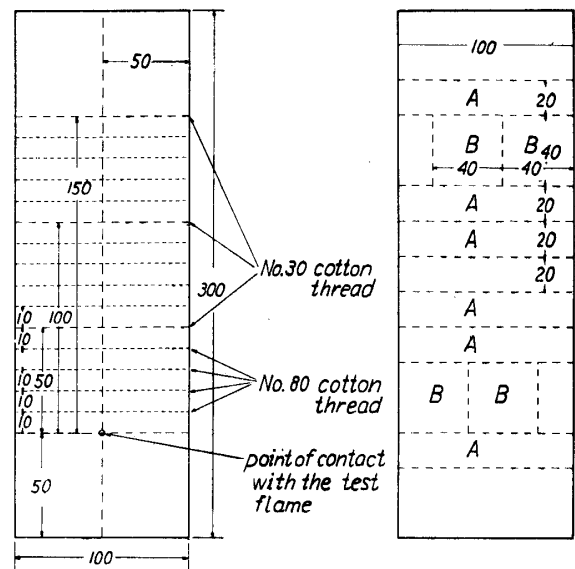


Fig. 2 Specimens used in this experiment.

- 1 : Burning test specimens.
2 { A : Bending test specimens.
B : Water absorption specimens.

は内径 11 mm のブンゼンバーナで、1 次空気を混入しないものである。また使用熱源は約 3600 kcal/m³ の熱量を有する都市ガスで、バーナの炎は 50±3mm に調節し、Fig. 2-1 に示す試験片の○印の位置にわずかに触れる状態で試験する。この時の炎の先端温度は約 900°C である。バーナの点火には感應コイルを使用し、最も酷しい 3 分間加熱をおこなつた。

試験片は Fig. 2-1 に示す様に 5cm 間隔に30番の木綿糸を、また、1cm 間隔に80番の木綿糸をはり、これが炎によつて焼き切れる時間を炎の拡がり速度とした。1cm 間隔に 80 番という細い木綿糸を用いたのは 炎のひろがり 速度の確認と測定精度をなるべく 高くするためである。

JIS A-1322 に定める薄物材料の難燃性判定の基準は本文末尾の Supplementary Table に示す通りである。

b) 材質試験

難燃化処理したハードボードを Fig. 2-2 の形状に切断して、下記の試験をおこなつた。

i) 曲げ強さ：10cm×2cm×0.45cm の試験片を用い、スパンの 6cm 中央集中荷重方式により次式を用いて算出した。試験箇所 6～10コで、その平均値で示した。

$$\sigma_b = \frac{3}{2} \cdot \frac{pl}{bh^2}$$

ただし、 l ：スパン

p ：破壊荷重

b ：試験片の巾

h ：試験片の厚さ

ii) 吸水率、および厚さ膨脹率：4cm×4cm×0.45cm の試験片を水温 28°C (±0.5°C) の蒸溜水中に水深 5cm の場所に平滑面を上水平に24時間浸漬し、絶乾時との重量差、および寸法差を測定し、絶乾時の値に対する百分率を求めた。試験箇所 4～6 コの平均値で示した。

iii) 比重：ii) にのべた絶乾時の試験片で測定した。

4. 試験結果と考察

燃焼試験の結果を Table. 2 に示す。JIS A-1322 に定める炎の長さに到達する時間 (秒)、裏面着火時間 (秒)、残炎時間 (秒) 残じん時間 (秒) 及び消炎時間 (秒) を測定し、その結果から難燃性ハードボードの性能を判定した。

なおここでは三酸化アンチモンの添加率を 2, 5, 10および20%とし、前報¹⁾における40%塩化パラフィン、ベンゼンヘキサクロリドおよびペンタクロロフェノール処理を除外し、代りに sodium-pentachlorophenate を用いた。

塩化ビニリデン樹脂A、塩化ビニリデン樹脂B、エチレンジアミン塩酸塩 および sodium-pentachlorophenate は各グループについてそれぞれ1種類しか示していないが、これは、これらの塩素化合物が、本実験の浸漬、注入処理によつて得られた含浸率の最高のものを示したもので、塩化パラフィンと同程度の含浸を期待するには処理方法を変えなければならない。

先ず、三酸化アンチモンを2%添加したハードボードの燃焼試験の結果 (Table. 2-1) について述べると、塩化ビニリデン樹脂A (塩素含有率61.1%)および塩化ビニリデン樹脂B (塩素含有率 60.2%) と sodium-pentachlorophenate は残炎時間がいずれも10秒を越えて JIS A-1322 に定める規格には合格しないが、これらはいずれも延燃性の発炎をするのではなく、わずかに着炎している状態である。塩化ビニリデン樹脂は前報でも述べた如く、一定量以上の三酸化アンチモンの添加がなされないと、すぐれた防災性を示さないものと考えられる。

Table 2. Effect of the chlorinated bodies on their flame retarding properties, bending

Chlorinated bodies	Add-on (%)	Flame lag (sec)		Speed of flame spread (sec)			Time of self-extinguishment (sec)	After flame (sec)
		face	back	50mm	100 mm	150 mm		
2-1, 2% of antimonytrioxide impregnated hardboard :								
Chlorinated paraffin	2.12	28.4	non	75.4			160	13.0
"	3.81	23.4	non	84.1				6.0
"	11.08	22.7	non					0.
Vinylidene chloride resin A	3.27	19.6	non	49.3	151.0			48.0
" B	2.15	20.9	non	45.8	175.5			62.0
Ethylene diamine hydrochloride	4.17	33.2	non	72.1				0
Sodium-pentachlorophenate	4.56	27.6	non	52.8	153.2			187.1
2-2, 5% of antimonytrioxide impregnated hardboard :								
Chlorinated paraffin	2.01	24.0	non	76.3				68.0
"	3.61	35.0	non	100.2				7.0
"	10.52	24.8	non				79.8	0
Vinylidene chloride resin A	3.27	30.4	non	72.4			146.0	0
" B	3.05	25.4	non	56.1			138.0	3
Ethylene diamine dihydrochloride	3.17	47.5	non	131.0			160.0	0
Sodium-pentachlorophenate	5.65	25.5	non	45.0	164.1			8.8
2-3, 10% of antimonytrioxide impregnated hardboard. :								
Chlorinated paraffin	1.92	21.7	non	57.2				9.
"	2.93	35.0	non	127.5				7.0
"	9.85	25.6	non				74.0	0
Vinylidene chloride resin A	3.00	27.0	non	52.3			120.0	0
" B	3.25	31.3	non	121.1			97.3	0
Ethylene diamine dihydrochloride	3.37	49.8	non				120.0	0
Sodium-pentachlorophenate	5.53	20.4	non	52.6	132.4			0
2-4, 20% of antimonytrioxide impregnated hardboard :								
Chlorinated paraffin	1.63	34.3	non	79.7				5.8
"	2.94	35.0	non	135.0			160.0	0
"	10.07	23.1	non				71.0	0
2-5, Control (untreated hardboard)								
5.9mm thick	—	35.1	217.0	58.8	113.5	157.9		B.E.*
3.5mm thick	—	32.1	178.5	56.3	100.3	155.0		B.E.
3.5mm hardboard in commercially ⁴⁾	—	20.0	162.	39	83	115		B.E.

* Burned to the end

木 材 研 究 第37号 (1966)

strength, water absorption and thickness expansion with the antimonytrioxide.

After glow (sec)	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)	Judgement
0	1.1	414.29~430.96~445.55	14.9~15.9~16.9	9.2~10.2~10.7	Fail
0	1.1	476.36~482.40~495.68	15.8~16.9~17.3	9.8~10.9~11.6	3rd class
0	1.2	366.24~401.93~424.41	11.9~12.5~13.4	6.7~7.2~8.2	1st class " extinguishment
0	1.0	290.52~359.34~404.06	15.3~16.3~17.3	7.8~8.5~9.3	Fail
0	1.0	267.86~293.30~318.75	12.2~12.9~13.7	5.1~5.2~5.4	Fail
0	1.0	179.13~202.71~220.23	24.2~31.1~36.6	9.2~9.5~9.8	2nd class
>100	1.0	212.82~237.04~261.26	34.8~35.0~35.2	9.0~10.4~11.9	1st class " extinguishment Fail
>100	1.1	384.86~419.19~453.53	15.4~15.6~15.8	7.6~9.1~10.5	Fail
0	1.1	414.72~427.85~442.83	14.5~15.2~15.5	7.0~7.6~7.8	3rd class
0	1.2	383.18~429.10~458.03	10.5~10.9~11.6	5.3~5.7~6.3	1st class " extinguishment
0	1.1	335.84~363.99~393.84	18.4~18.6~18.7	6.9~7.5~8.1	2nd class "
0	1.1	334.76~358.87~391.12	13.3~13.9~14.5	5.5~5.9~6.4	2nd class "
0	1.1	253.80~302.24~360.00	27.5~28.3~29.0	12.0~12.6~13.5	2nd class "
0	1.1	177.03~252.61~308.40	33.6~34.1~34.5	15.7~15.8~16.1	3rd class "
0	1.2	365.27~397.31~420.56	14.2~14.5~14.9	8.1~9.4~10.2	3rd class
0	1.2	406.11~414.12~425.85	14.1~14.4~14.9	9.8~8.8~9.7	" extinguishment
0	1.2	449.14~519.48~567.82	10.3~10.6~11.0	5.4~5.5~5.8	1st class "
0	1.2	361.41~377.65~406.76	15.2~16.4~18.2	7.3~8.8~10.7	2nd class "
0	1.2	346.16~384.42~407.30	11.0~11.1~11.2	2.9~3.6~5.3	2nd class "
0	1.1	191.66~223.63~265.05	25.1~25.2~25.4	10.7~12.0~13.4	1st class "
0	1.1	265.77~332.44~397.44	36.3~40.2~42.6	17.0~18.1~19.0	3rd class "
0	1.3	407.28~434.60~445.37	8.5~9.5~10.5	8.6~9.0~9.3	3rd class "
0	1.3	409.49~511.47~558.62	14.9~15.1~15.3	5.3~5.7~6.3	2nd class "
0	1.3	439.13~493.02~542.64	10.9~11.4~11.6	5.3~7.8~9.6	1st class "
B.E.	1.0	236.64~256.07~375.60	66.7~67.5~68.7	34.1~35.1~37.5	Fail
B.E.	1.0	—	—	—	Fail
B.E.	0.95	397~424	15.9	13.7	Fail

塩化パラフィンの2.12%の含浸率のハードボードも規格に合格しないが、供試数3枚のうち2枚は残炎時間8秒で消炎3級に合格するが、1枚が24.8秒を示すためその平均値では不合格となる。これも他の不合格のものと同様、かなりの防炎性が認められ、その残炎は非常に弱いものであつた。これらの防炎性能を検討するために、塩素化合物の含浸率と炎の長さの関係をFig. 3に示すが、JIS A-1322に定める残炎時間（消炎3級で10秒間）を越えるものでも炎の長さ15cmは以下で、かなり防炎効果があるものと判断できる。

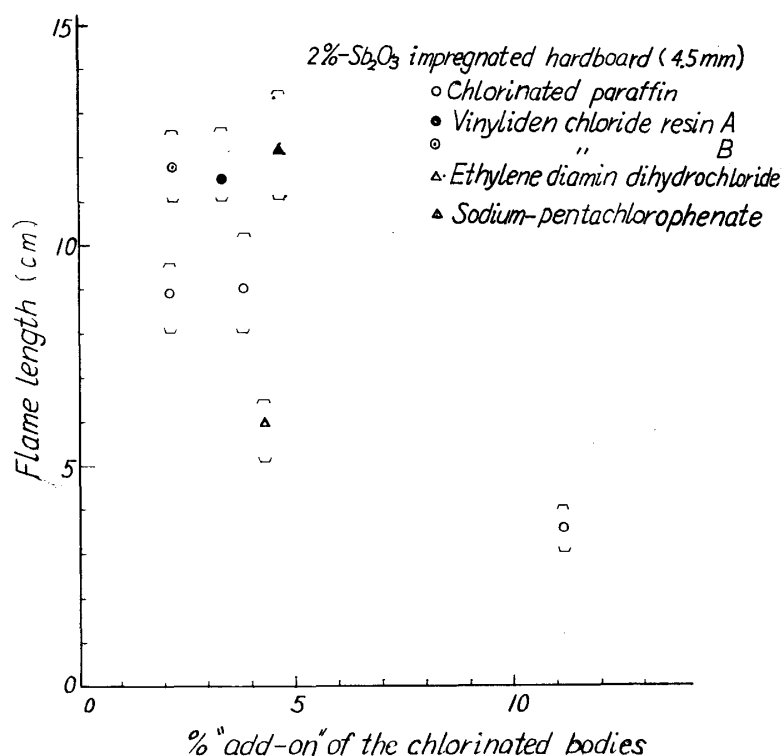


Fig. 3 Effect of the chlorinated bodies on their flame length with 2% of antimonytrioxide.

塩化パラフィンは防炎性がすぐれ、とくに11.8%の添加のものでは、最初着火するが加熱60秒前後で白煙を伴う発炎に変化し、平均160秒で完全に消炎する自己消炎性のもので JIS A-1322 に定める消炎1級に合格する。

また、塩化パラフィンの含浸率3.81%のハードボードも消炎3級に合格する。

エチレンジアミン塩酸塩 4.17% を含浸したものでは、残炎時間 0 秒であるが、炎の長さが 50mm を越えるため消炎 2 級にとどまる。

次に三酸化アンチモンを5%添加した場合も先述のものと同様な傾向を示すが (Table 2-2 及び Fig. 4.), 三酸化アンチモンの添加率の増加による効果が明確となり、特定のものを除いて、すべて JIS A-1322 の規格に合格する。すなわち、含浸率2.01%の塩化パラフィンでは供試験数3枚のうち2枚は残炎時間8秒、残じんなしであるが、1枚が残炎時間188.0秒、残じん時間100秒を越えて規格に合格しないが、いずれもかなり良好な防炎性を示す。この例外的な試験片でもその残炎は非常に弱く、わずかに着炎しているにすぎない。3.61%の含浸率のものは7.0秒の残炎時間で消炎3級に合格し、10.52%の含浸率のハードボードでは加熱時間60秒前

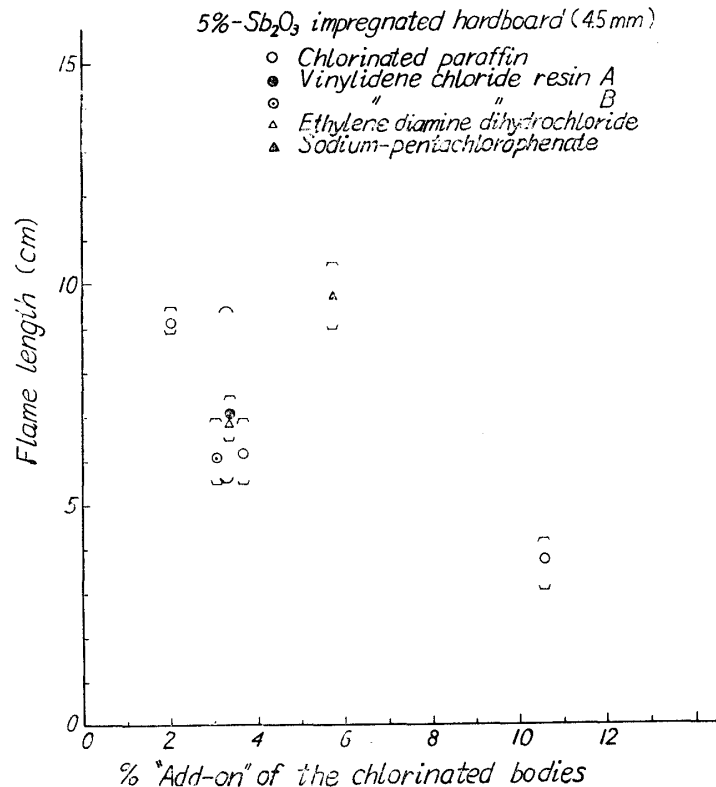


Fig. 4 Effect of the chlorinated bodies on their flame length with 5% of antimonytrioxide.

後で白煙を伴ないながら、早いもので 63.2 秒、遅いもので 105.8 秒で完全に消炎する自己消炎性を示し、消炎 1 級に容易に合格する。

塩化ビニリデン樹脂は A、B ともに 130 秒間の加熱をこえると自己消炎性を示し、エチレンジアミン塩酸塩処理ハードボードもその含浸率 4.17% で自己消炎性を現わす。これらの消炎に至る経過は塩化パラフィン処理のものと同様で 60 秒前後の加熱で白煙を生じ、これが激しくなることによつて完全に消炎する。これらの残炎時間は塩化ビニリデン樹脂 B の 1 試験片を除いて 0 秒で、すぐれた消炎性を示しながら、1～2 分間の加熱によつて着炎した炎が 50mm を越えるため JIS A-1322 によつて判定すれば消炎 2 級にとどまる。

Sodium-pentachlorophenate は 5.65% の含浸率で防炎効果を示す。炎の長さ 100mm 以下、残炎時間 8.8 秒で消炎 3 級に合格するが、特有の強い刺戟臭のため処理、取扱いは勿論、燃焼試験も相当の困難さを伴う。

三酸化アンチモン 10% を添加したハードボードの試験結果を Table 2-3 および Fig. 5 に示す。1.92～2.93% の塩化パラフィンの含浸率では炎の長さ、残炎時間によつて消炎 3 級に合格するが、9.85% の塩化パラフィンの含浸では早いもので 60 秒、遅いもので 105 秒の加熱で完全に自己消炎性を示し、消炎 1 級に合格する。

塩化ビニリデン樹脂は A、B ともに 90～150 秒間の加熱で自己消炎性を現わすから、この樹脂は一定以上の三酸化アンチモンの添加率があれば、すぐれた防炎性能を示すことがわかる。エチレンジアミン塩酸塩は 3.37% の含浸によつて 120 秒間の加熱で自己消炎性を発現し、一た

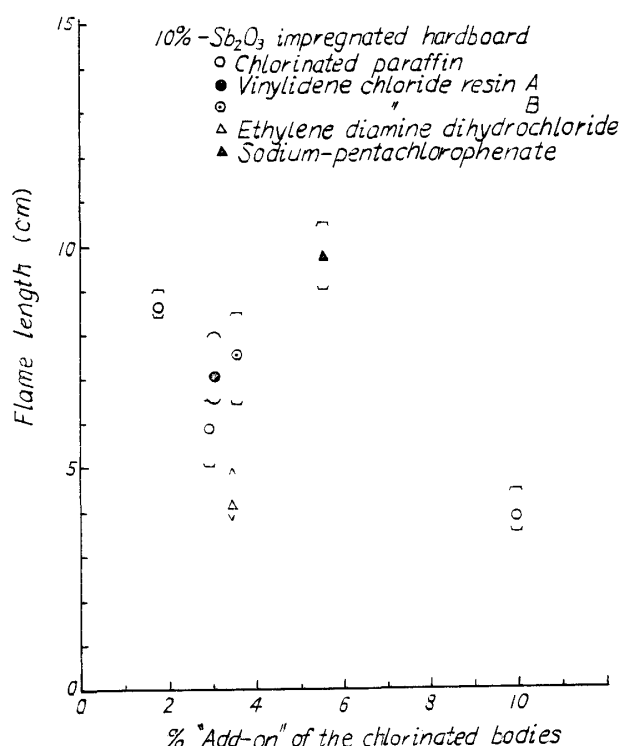


Fig. 5 Effect of the chlorinated bodies on their flame length with 10 % of antimony-trioxide.

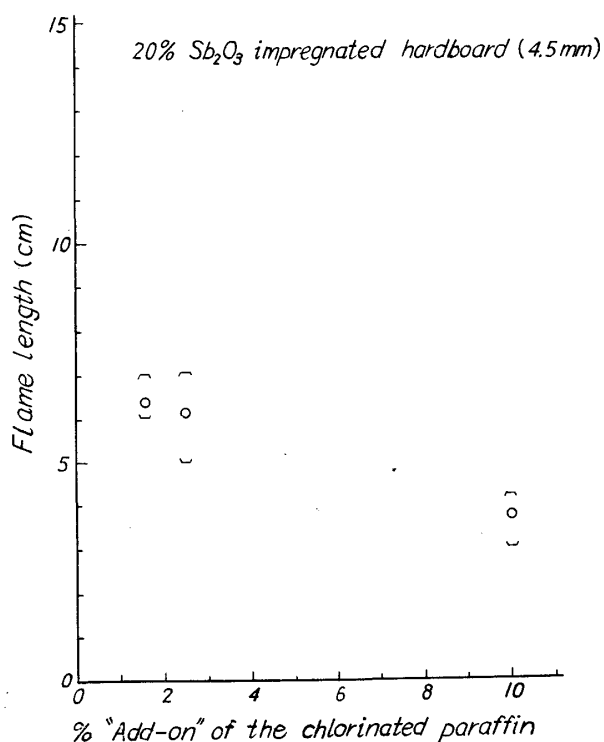


Fig. 6 Effect of the chlorinated paraffin on their flame length with 20 % of antimony-trioxide.

ん着火はするが、塩化パラフィンの含浸率の高いものと同様、消炎性能が高く、炎の長さも 50 mm に至らず、消炎 1 級に容易に合格する。前報の結果と同様この塩素含有率の低いエチレンジアミン塩酸塩処理のハードボードがすぐれた防災効果を示すことから判断して、塩素化合物の塩素含有率の高いことだけが防災性に寄与する要素ではなくて、火炎温度における塩素化合物の分解や、分解生成物、塩素の結合形式などが大きく関係するものと推定され、エチレンジアミンの熱分解による防災効果もまた予想される。

また、三酸化アンチモンを併用処理したハードボードで塩化パラフィン、塩化ビニリデン樹脂およびエチレンジアミン塩酸塩の含浸率が適切なものに強い自己消炎性が認められるが、これは塩素化合物の熱分解生成物が火炎中の遊離基に作用し、連鎖反応を抑止している⁵⁻⁷⁾結果と考えられる。

Sodium-pentachlorophenate は 5.53 % の含浸で消炎 3 級に合格する。5 ~ 10 % の三酸化アンチモンの添加率で sodium-pentachlorophenate を 5.5 % 以上含浸させれば消炎 3 級に合格し、pentachlorophenol と異なり防災性が得られるが、その効果の相異など詳細は今後の研究を必要とする。

三酸化アンチモンを 20 % 添加したハードボードでは、塩化パラフィンの含浸処理をしたものの結果を示す。(Table 2-4, Fig. 6) 塩化パラフィンの含浸率が 2.94 % であれば、160 秒間の加熱で自己消炎性を発現するが、炎の長さが 50 mm を越えるため消炎 2 級に合格するにとどまり、10.07 % の含浸があれば早いもので 43 秒、遅いもので 100 秒の加熱で自己消炎性を示し、三酸化アンチモンの添加率の低いものより自己消炎性の発現がやや早まる傾向が見られる。

上述の結果から三酸化アンチモンの添加率が防災効果に及ぼす影響、とくに炎の長さにおよぼす影響を示すと Fig. 7 の様になる。いずれの塩素化合物も三酸化アンチモンの添加率が高くなるに従って、炎の長さは短くなる傾向を示すが、これは、塩素化合物と三酸化アンチモンの相互作用、一定量以上の三酸化アンチモンの添加がなければ防災性を発現できないある種の塩素化合物の性質、あるいは三酸化アンチモンの物理的な燃焼阻害作用など、組み合つてあらわれている結果と思われる。

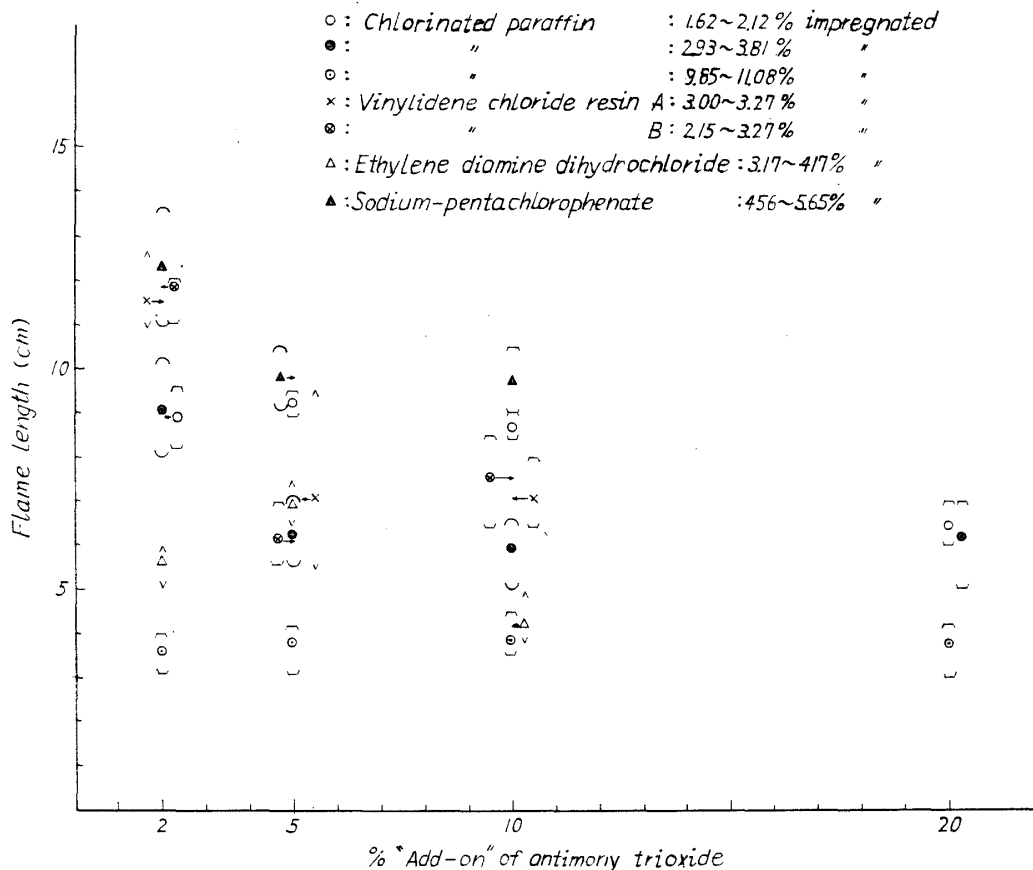


Fig. 7 Effect of antimonytrioxide on the flame length with the chlorinated bodies.

塩化パラフィンとは4%前後の含浸率の場合、三酸化アンチモンの添加率が増加するに従ってこの防災効果も増加する。これは垂直式の試験結果¹⁾に示される様に、塩化パラフィンの含浸量の少ない場合、三酸化アンチモンと塩化パラフィンの添加率の和がハードボードの絶乾重量に対して約10%以上でないと残炎時間0秒にならないことと同様な傾向と考えられる。塩化パラフィンの含浸率が10%前後であれば、三酸化アンチモンの添加率が2%と20%との間に顕著な防災効果の差が認められず、約10%の塩化パラフィンの含浸があれば2%の三酸化アンチモンの添加で完全な自己消炎性をもつたすぐれた難燃性ハードボードを製造することができる。

塩化パラフィンと同様すぐれた防災性能を示すエチレンジアミン塩酸塩についても、三酸化アンチモンの添加率を2%から10%の範囲で変化させた場合、防災性能は三酸化アンチモンの添加率に顕著に影響されない。このように塩化パラフィンに比較して塩素含有率の低いエチレンジアミン塩酸塩が3.17~4.17%の含浸率で塩化パラフィンの5~10%含浸処理ハードボード

に匹敵する効果を示し、それが自己消炎性を示すことから、塩素、塩酸の影響以外に熱分解によつて生ずるアミン分解物の影響も大きく関与しているものと考えられる。

塩化ビニリデン樹脂も 3.0～3.27 % の含浸率で、三酸化アンチモンの添加率が 5 % 以上になれば自己消炎性を示すが、有機溶媒を介することなく、直接添加の方法²⁾によれば更にすぐれた防炎性能が期待できるであろう。

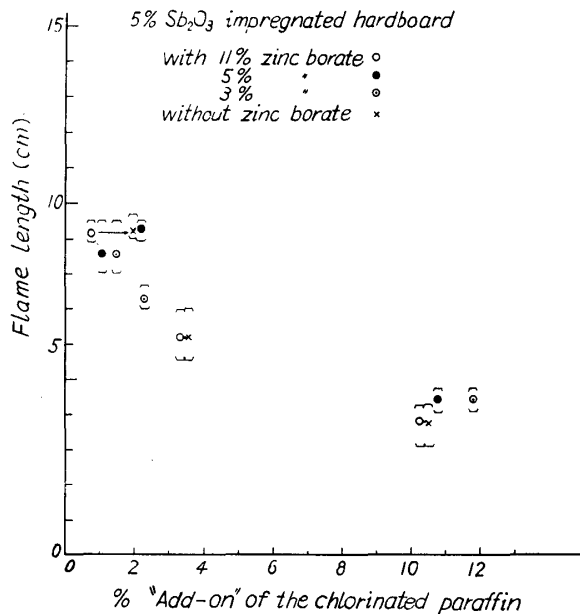


Fig. 8 Effect of the chlorinated paraffin on their flame length when used with zinc borate as anti-glow agent.

ペンタクロロフェノールでは油性のものでは効果が期待できなかったが¹⁾、水溶性では三酸化アンチモンの添加 5 % 以上で消炎 3 級が期待できることが本実験の範囲内ではいえる。

本処理法に対して防じん剤として効果のあるものは、硼酸亜鉛 ($2\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$) が考えられるが、これを三酸化アンチモン 5 % とともにそれぞれ 3 %, 5 % および 11 % 添加して、その防炎効果におよぼす影響を示したのが Table. 3 および Fig. 8 である。これによると 硼酸 亜鉛 は全く防炎効果に影響せず、むしろ塩化パラフィンの含浸率の増加に伴つて、防炎性能が向上する。本試験では加熱時間、加熱方法が前報の垂直式と異なるためか、いずれの場合も残じんは認められなかった。塩化パラフ

Table 3 Effect of the chlorinated paraffin on their flame retarding properties bending

Chlorinated bodies	Add-on (%)	Flame lag (sec)		Speed of flame spread (sec)			Time of self-extinguishment (sec)	After flame (sec)
		face	back	50mm	100mm	150mm		
3-1, 11% of zinc borate and 5% antimonytrioxide impregnated hardboard :								
Chlorinated paraffin	1.52	22.5	non	115.4				9.8
"	2.72	29.7	non	162.0				0
"	11.70	24.7	non				75.0	0
3-2, 5% of zinc borate and 5% of antimonytrioxide impregnated hardboard ;								
Chlorinated paraffin	1.14	22.2	non	105.1				9.4
"	2.27	21.0	non	100.2				6.3
"	10.75	25.8	non				64.8	0
3-3, 3% of zinc borate and 5% of antimonytrioxide impregnated hardboard :								
Chlorinated paraffin	1.52	18.2	non	90.2				8.0
"	2.30	27.3	non	112.7				9.8
"	11.64	20.4					59.4	0

インの低含浸率の場合は火力の非常に弱い残炎を示す様になるが、炎の長さはすべて短くなる。これは塩化パラフィンのすぐれた防災効果に加えて硼酸亜鉛の添加によつてハードボードに対する無機物の含有率が増加し、これが物理的に燃焼を阻害するものと考えられる。

比較のため Table. 2-5 に厚さ 5.0mm と 3.5mm の無添加物、無処理のハードボードの結果を示してあるが、これらはいずれも30秒間の加熱を過ぎると完全に着火し、裏面着火や横方向への炎の拡がりを示し、完全に燃えつきてしまう。

以上、JIS A-1322の規格に従い塩素化合物と三酸化アンチモンの併用処理による難燃ハードボードの性能を検討したが、70%塩化パラフィン、エチレンジアミン塩酸塩、塩化ビニリデン樹脂など、いずれも防災効果が認められた。

三酸化アンチモンと塩素化合物の併用処理による難燃性ハードボードの材質試験の結果も Table. 2 および Table 3 に示してある。

なお表中の対照試片の曲げ強度、吸水率および厚さ膨脹率が市販のハードボードに比較して劣っているのは燃焼性を検討するため対照試片にサイズ剤などの添加物を全く加えなかつたためであると考えられる。

難燃化処理ハードボードの曲げ強度の実測値は Table. 2 および Table. 3 に示す通りであるが、三酸化アンチモン、硼酸亜鉛および各種の塩素化合物が曲げ強度におよぼす影響を検討するため、無処理のそれとの比を示したのが Fig. 9 である。塩化パラフィン処理によつて曲げ強度が向上することは前報でも述べたが、ここでも有機溶媒によつて含浸せしめた塩素化合物、すなわち、塩化パラフィン、塩化ビニリデン樹脂AおよびBは無処理のそれに比較してかなり高い値を示す。このことは高分子塩素化合物による樹脂加工的な材質の補強効果と熱風乾燥によるテンパリングと同様な効果があらわれているものと思われる。一方、水溶性のエチレ

strength, water absorption and thickness expansion when used zinc borate as anti-glow agent.

After glow (sec)	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)	Judgement
0	1.1	375.74~454.67~514.29	15.1~17.6~19.8	7.4~ 8.5~ 9.3	3rd class extinguishment
0	1.1	420.00~440.27~450.00	18.3~18.8~19.4	10.3~11.1~12.9	2nd "
0	1.2	504.70~545.17~549.20	13.0~13.4~14.1	7.5~ 8.0~ 8.3	1st "
0	1.1	498.71~500.61~506.37	16.8~17.4~18.2	10.6~10.7~10.9	3rd "
0	1.1	438.42~455.58~479.33	17.4~17.8~18.5	9.9~10.5~11.1	3rd "
0	1.2	469.40~481.35~496.55	12.8~13.6~14.6	7.2~ 8.0~ 8.6	1st "
0	1.1	440.10~447.61~459.78	19.1~19.3~19.5	9.8~10.4~10.6	3rd "
0	1.1	451.86~474.38~476.80	16.6~17.0~17.4	8.5~ 9.0~10.6	3rd "
0	1.2	443.07~458.46~475.16	12.2~12.6~12.9	6.7~ 6.9~ 7.1	1st "

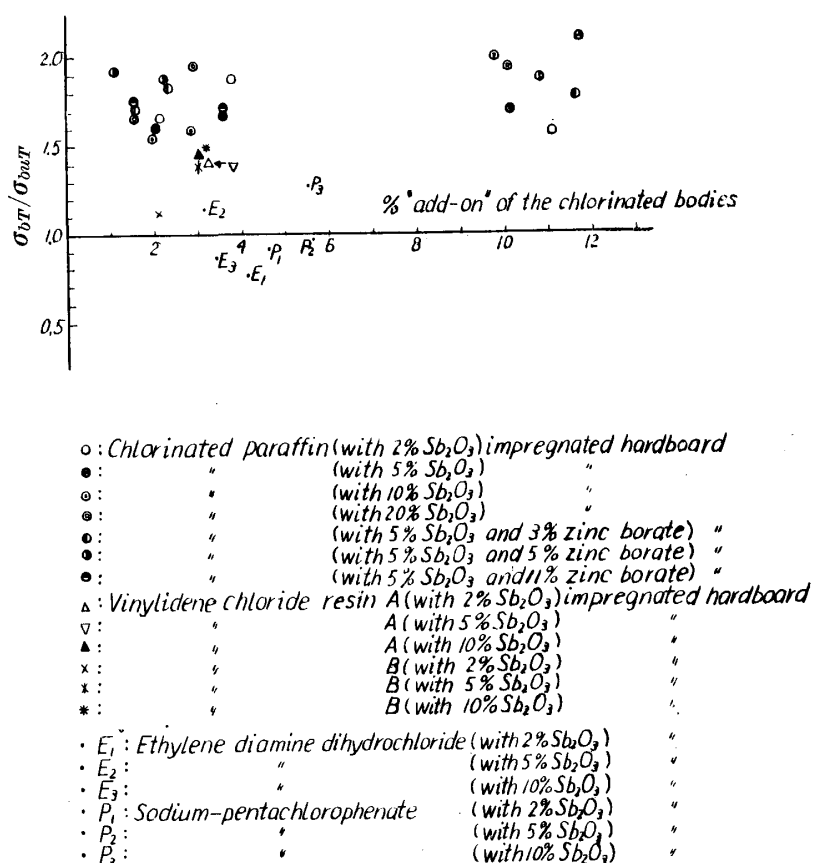


Fig. 9 Relation between the ratio of the bending strength of the treated-hardboard (σ_{bt}) to that of the untreated hardboard (σ_{buT}) and "add-on" of the chlorinated bodies.

ンジアミン塩酸塩と sodium-pentachlorophenate を含浸せしめたハードボードでは、その値のバラツキが大きく、一部のものは無処理のハードボードより低い値を示している。これは、含浸注入後の熱風乾燥処理による効果があまり期待できないで、むしろ処理薬剤の吸湿、とこれに伴う薬剤の分解によつてハードボードの劣化などが起こったためのものと考えられる。また、塩化パラフィン、三酸化アンチモンと併用した硼酸亜鉛処理は曲げ強度に顕著な影響をおよぼさないし、三酸化アンチモンの添加率の変化も、この図からはとくに認められない。

難燃化のために、これらの薬剤を添加、含浸せしめることによつて、当然、比重の増加を生ずるから処理ハードボードの本質的な強度の変化を知るには比重との関係も検討しておく必要がある。Fig. 10 は難燃化処理ハードボードの曲げ比強度と無処理のそれとの比を示したものである。これによると、有機溶媒を使用した塩素化合物処理ハードボードは比重の増加分を考慮しても、なお曲げ強度の向上していることが認められる。

最後にこれらの難燃化処理ハードボードを水温 $28^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の蒸留水中、水深 5cm にその平滑面を上にして24時間静置したときの吸水率および厚さ膨脹率の実測値を Table. 2 および Table. 3 に示す。また、これらの無処理ハードボードに対する比を図示したのが Fig. 11 および Fig. 12 である。これによれば処理ハードボードは無処理のそれに比べ、いずれも低い値を示し、耐水性の向上が認められる。水溶性のエチレンジアミン塩酸塩や sodium-pentachlor-

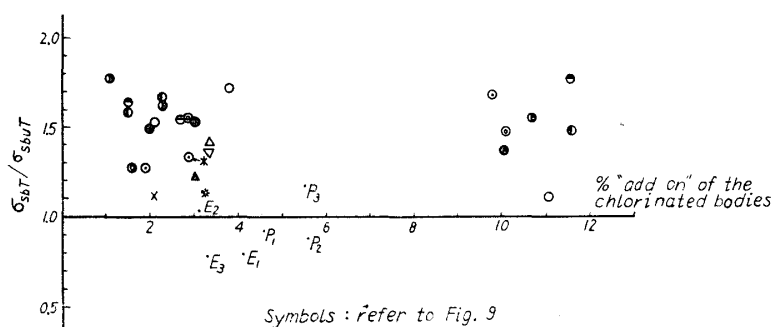


Fig. 10 Relation between the ratio of the specific bending strength of the treated hardboard (σ_{sbT}) to that of untreated hardboard (σ_{sbuT}) and "add-on" of the chlorinated bodies.

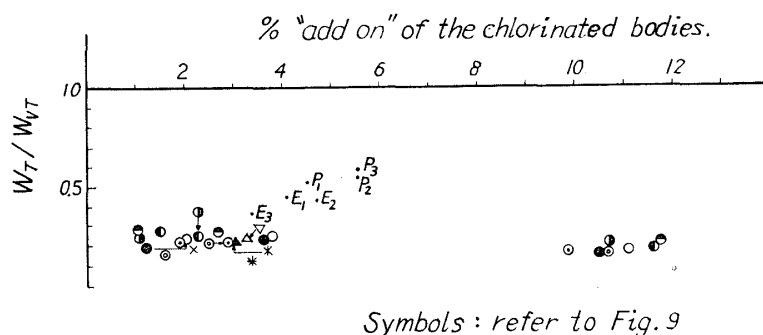


Fig. 11 Relation between the ratio of the water absorption of treated hardboard (W_T) to that of the untreated hardboard (W_{uT}) and "add-on" of the chlorinated bodies, after soaking under the 5cm of distil. water at $28^\circ \pm 0.5^\circ\text{C}$ for 24hrs.

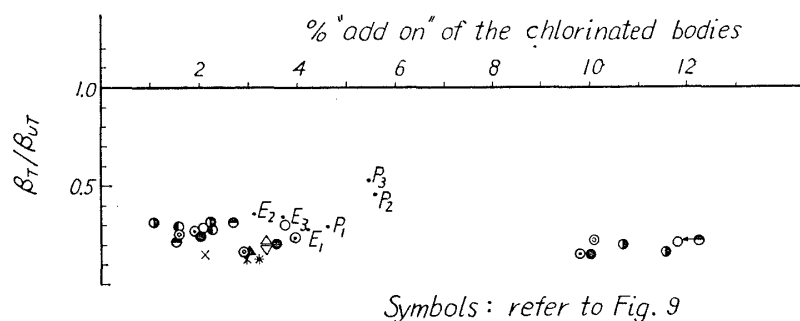


Fig. 12 Relation between the ratio of the thickness expansion of treated hardboard (β_T) to that of the untreated (β_{uT}) and "add-on" of the chlorinated bodies, after soaking under 5cm of distil. water at $28^\circ \pm 0.5^\circ\text{C}$ for 24hrs.

phenate 処理のものでも、無処理のものより比較的良好な結果を与えているのは、含浸処理の後、溶媒飛散をはかるための熱風乾燥処理が効果をもたらしたものと考えられる。

塩化パラフィン、塩化ビニリデン樹脂による処理ハードボードは非常にすぐれた耐水性を示している。これは塩化パラフィンなどの水に対する不溶、撥水性に原因するものであろう。しかしながら塩化パラフィンが曲げ強度および耐水性におよぼす影響をみると、その含浸率が2～3%のハードボードと10～11%のものとの間に顕著な差が認められず、これらの材質改良を

するために、一定量以上の含浸を行なつても、より以上の効果は期待できない。

硼酸亜鉛を添加したハードボードは、本実験では塩化パラフィン処理のものに限られるが、硼酸亜鉛が吸水率および厚さ膨脹率におよぼす影響には１つの傾向が認められる。すなわち、三酸化アンチモンの添加率に関係なく、塩化パラフィンの低含浸率のものの吸水率、厚さ膨脹率が、高含浸率のそれに比べ高い値を示している。これは、水に対して不溶性でしかも撈水性の塩化パラフィンの含浸が少ない上に、難溶性ではあるが、水に接して膨潤する性質をもつ硼酸亜鉛の含有率が増加し、水に対する抵抗を弱くしているためと考えられる。

また、三酸化アンチモンの添加率と無関係に塩化ビニリデン樹脂ＡはＢに比較して吸水率、厚さ膨脹率のいずれもが高い値を示し、塩化ビニリデン樹脂Ｂより水に対する抵抗が弱い。両樹脂間に塩素含有率の大きな差は認められないが、燃焼性に多少の変化の認められること¹⁾から、これら樹脂間の化学的、物理的性質の変化がここにも現われているものと考えられる。

以上、これら一連の材質試験の結果から、難燃化処理は水溶性の塩素化合物を除いて、いずれも材質を改良することが判明し、これは高分子塩素化合物の含浸と熱風乾燥の結果、一般のハードボードに対するテンパリングやオイルテンパリング処理と同じ効果が得られたためと考えられ、本処理法の１つの利点とも云えよう。

なお、本実験のデータ整理に御協力いただいた勝山夫人に感謝の意を表する。

Supplementary Table
Key to Judgement in accordance with the
Procedure of JIS A-1322³⁾

Judgement	Flame length (cm)	After-glow (sec.)
1st Class Extinguishment	less than 5	0
2nd "	less than 10	less than 5
3rd "	less than 15	less than 10

要 約

塩素化合物と三酸化アンチモンの併用処理による難燃性ハードボードの性能を JIS A-1322 に定める薄物用建築材料の難燃性試験法と材質試験によつて検討した。

１．ここで用いた５種類の塩素化合物は三酸化アンチモンと併用し、その含浸量が５．５％以上であればいずれも防災性が認められた。

塩化パラフィン、塩化ビニリデン樹脂、エチレンジアミン塩酸塩と三酸化アンチモンの併用処理ハードボードはとくにその性能がすぐれ、その一部は強い自己消炎性を示す。これは火炎中の遊離基に作用するガスを熱分解によつて発生し火炎の連鎖反応を抑止する働きがあるものと考えられる^{5)~7)}。

２．防じん剤として硼酸亜鉛を併用したハードボードの性能を Table.3 および Fig.8 に示すが、これがとくに防災性におよぼす影響は認められなかつた。

３．高分子の塩素化合物を用いることによつて曲げ強度、耐水性および寸法安定性を改悪することができる。これは高温乾燥の際に熱処理やオイルテンパリングと同様な作用がハードボ

ードになされていることと非水溶性の塩素化合物の含浸による効果と考えられる。

Summary

Performance of flame retardant hardboards treated with antimonytrioxide and chlorinated bodies in combination were done in accordance with the procedure of JIS A-1322.

Board Preparation

Flame retardant hardboards of 35 cm wide, 35 cm long and 0.45 cm thick were prepared according to the same procedure described in previous report¹⁾. The chlorinated bodies were impregnated by means of soaking and pressure applying using suitable solvents which shown in Table 1.

Testing Methods

Burning test of the untreated and the treated hardboards was carried on by means of the procedure of JIS A-1322. As shown in Fig. 2, burning test specimens of 10 cm wide, 30 cm long and 0.45 cm thick were mounted in the metal frame holder and placed on a rack at a 45° angle with smooth side of board downwards.

The temperature of Bunsen burner flame touched to the specimens was constant at $900^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

As the indices of the flame retarding efficiency, the length of flame spread (cm), the period of after-flame (sec) or after-glow (sec) and the time of the self-extinguishment (sec) were measured. The key to the judgement in accordance with the procedure of JIS A-1322 was shown in the supplementary table.

As shown in Fig. 2-2, the specimens for the water resistance and the bending strength tests were cut from each board. Six specimens for the water resistance were oven-dried at 105°C , weighted and then the thickness was measured. They were, next, soaked horizontally under 5 cm of distil. water at $28^{\circ} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ for 24 hrs. The rates of the water absorption and expansion in thickness were calculated by the formulas in the previous report¹⁾. And the bending strength tests were also done.

Experimental results

1. The results of the burning test for the flame retardant hardboard using the chlorinated bodies combined with the antimonytrioxide are shown in Table 2 and Figs. 3~7. As obvious from the table, the impregnation over 5.5% (dry weight base) are effective.

Every one of chlorinated paraffin, vinylidene chloride resins and ethylene diamine dihydrochloride combined with antimonytrioxide were most effective. Sodium-pentachlorophenate is less effective. It is noted that some of the flame retardant hardboards treated with the antimonytrioxide are found to have the self-extinguishment at the suitable contents of chlorinated paraffin or vinylidene chloride resins or ethylene

diamine dihydrochloride. It seems that these results give a suggestion that evolved gas of these chemicals acts as a chain breaker for the free-radical chain reaction on which flaming depends and shows the inhibiting reaction⁵⁻⁷⁾.

2. Fig. 8 and Table 3 show the effect of the chlorinated paraffin on their flame length when used with the zinc borate as anti-glow agent.

3. Evaluation of the flame retardant hardboard in accordance with the procedure of JIS A-1322 is also shown in Tables. 2 and 3.

4. Tables 2 and 3 show the result of the bending strength test of the flame retardant hardboard using the antimonytrioxide, chlorinated bodies and zinc borate and the control one. Fig. 9 shows the relation between the ratio of the bending strength of the treated hardboards to that of the untreated and “add-on” of the chlorinated bodies. Relation of the specific bending strength to “add-on” of the chlorinated bodies is shown in Fig. 10. As obvious from the figures the bending strength of the treated boards is higher than that of the control one with a exception of water soluble chlorinated bodies. Those improvement may due to the same effects as oil tempering treatment.

Results of the water absorption are shown in Tables 2~3 and Figs. 11~12. Water resistance of the treated hardboard is especially improved by means of the impregnation of the chlorinated paraffin or the vinylidene chloride resins. Those seem by the same effect above described.

文 献

- 1) 石原茂久, 満久崇麿, 木材研究 No. 34, 156 (1965).
- 2) 石原茂久, 満久崇麿, 未発表.
- 3) 日本工業規格, JIS A-1322 (1959)(1963—確認).
- 4) 日本木材加工技術協会木材保存部会編, 木材保存ハンドブック, 昭晃堂(東京) 332 (1961).
- 5) ROSSER, W. A. Jr. and HENRY, W., Research for Industry **9**, 12 (1957).
- 6) PALMER, H. B. and SEERY, D. J. : Comb. and Flame, **4**, 213 (1960).
- 7) SIMMONS, R. F. and WOLFARD, Trans. Farad. Soc. **51**, 1121 (1955).